



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Übersetzung der  
europäischen Patentschrift**

⑧ **EP 0 433 499 B1**

⑩ **DE 689 18 948 T 2**

⑤ **Int. Cl.<sup>8</sup>:  
G 01 N 33/18  
G 01 N 27/02**

- |   |   |              |
|---|---|--------------|
| ② | Deutsches Aktenzeichen:                               | 689 18 948.6 |
| ③ | Europäisches Aktenzeichen:                            | 89 313 219.1 |
| ④ | Europäischer Anmeldetag:                              | 18. 12. 89   |
| ⑤ | Erstveröffentlichung durch das EPA:                   | 26. 6. 91    |
| ⑥ | Veröffentlichungstag<br>der Patenterteilung beim EPA: | 19. 10. 94   |
| ⑦ | Veröffentlichungstag im Patentblatt:                  | 20. 4. 95    |

**DE 689 18 948 T 2**

⑦ **Patentinhaber:**  
Ionios Inc., Watertown, Mass., US

⑦ **Vertreter:**  
Andrae, S., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 81541 München;  
Flach, D., Dipl.-Phys., 83022 Rosenheim; Haug, D.,  
Dipl.-Ing.; Kneißl, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 81541 München

⑧ **Benannte Vertragsstaaten:**  
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

⑦ **Erfinder:**  
Goldstein, Arthur L., Weston Massachusetts 02193,  
US; Parsi, Edgardo J., Lexington Massachusetts  
02173, US

⑨ **Vorrichtung zur Wasserqualitätskontrolle.**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann Jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

**DE 689 18 948 T 2**

89 313 219.1

0 433 499

Diese Erfindung betrifft Vorrichtungen zur Überwachung der Wasserqualität, insbesondere (jedoch nicht ausschließlich) des Gehalts an organischer Materie, beispielsweise flüchtiger organischer Stoffe und flüchtiger halogenierter organischer Stoffe wie Trihalogenmethane. Die gewünschte Qualität von Wasser hängt selbstverständlich von der beabsichtigten Endverwendung z.B. als Trinkwasser, für die pharmazeutische Produktion, intravenöse Verwendungen, zum Speisen von Hochdruckbeulern, zum Waschen von integrierten Schaltungen auf halbleitenden Substraten und dergleichen ab. Eines der Qualitätskriterien ist der Gehalt an organischer Materie, beispielsweise an flüchtigen organischen Stoffen, zu denen flüchtige halogenierte organische Stoffe wie Trihalogenmethane gehören.

Es sind ausgeklügelte und teure Vorrichtungen zur Messung des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts, des gesamten Kohlenstoffgehalts, des gesamten Sauerstoffbedarfs und dergleichen auf mehr oder weniger Echtzeitbasis (vgl. weiter unten) bekannt. Eine derartige Apparatur ist geeignet für ein kommunales Trinkwasserbehandlungssystem oder eine zentralisierte Reinwasserbehandlungsanlage, ist jedoch viel zu teuer zur Überwachung der Qualität von Wasser an weit verteilten Verwendungspunkten, beispielsweise von Trinkwasser im individuellen Haushalt, von ultrareinem Wasser an einer Waschstation einer Produktionslinie für integrierte Schaltungen, für Dialysewasser bei einer dezentralisierten Hämodialyse-Einrichtung und dergleichen.

Gegenwärtig entfernen die meisten kommunalen Trinkwasserbehandlungssysteme organische Substanzen nicht sorgfältig aus dem Wasser. Was noch schlechter ist, es können die in Verwendung befindlichen Behandlungssysteme organische Stoffe erzeugen, die sogar noch schädlicher sein können als die vor der Behandlung im Wasser befindlichen. Beispielsweise führt Chlor, das als Desinfektionsmittel oder zur Unterstützung bei der Koagulation und/oder Filtration verwendet wird, häufig zu meßbaren Mengen von Trihalogenmethanen (THM's) in dem zur Verteilung gelangenden Trinkwasser. Manchmal wird als Ersatz für wenigstens einen Teil des Chlors in einem Wasserbehandlungssystem Ozon verwendet. Es führt nicht zur Herstellung von THM's, aber die verwendeten Mengen führen nicht zu einem Abbau der meist vorhandenen organischen Stoffe zu Kohlendioxid und Wasser, sondern eher zu sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, deren physiologische Wirkungen noch wenig untersucht wurden. Ferner können aufgrund von unbeabsichtigten Querverbindungen zwischen Trinkwasserverteilungssystemen und Abwassersammelsystemen organische Stoffe aus dem Haushalt oder der Industrie in Trinkwasser eingebracht werden. Mikroorganismen und Makroorganismen leben häufig in "Sackgassen" in Trinkwassersystemen, wodurch sie die Wirkungen des Restchlors im Trinkwasserverteilungssystem vermeiden und organische Stoffe aus dem Stoffwechsel verschiedener Nährstoffe dem Wasser zuführen. Außerdem enthalten viele Verteilungssysteme Kunststoffrohre, und aus bestimmten Sorten von ihnen können organische Stoffe ausgelaugt werden.

Die Öffentlichkeit, die viel von den möglichen schädlichen Wirkungen von organischen Stoffen in dem verteilten kommunalen Trinkwasser gehört hat, beginnt, an den Verwendungspunkten in den Haushalten Vorrichtungen wie Aktivkohle- und/oder Reversosmose-Patronen zu installieren, um organische

Stoffe wenigstens teilweise zu entfernen. Derartige Vorrichtungen können, wenn sie neu sind und keine Fehler aufweisen, 90 % und mehr der organischen Stoffe aus Trinkwasser entfernen. Einige Hersteller liefern einen kostengünstigen integrierenden Durchflußmesser mit, um auf einer mehr oder weniger konservativen Basis anzuzeigen, wenn die Vorrichtung wahrscheinlich ersetzt oder aufgefrischt werden sollte. Ein derartiges Meßgerät ist selbstverständlich nutzlos, wenn die Vorrichtung Fehler aufweist, zerstört ist oder unrichtig installiert ist, oder wenn der Gehalt an organischen Bestandteilen im Trinkwasser wesentlich schlechter ist (bezüglich der Zusammensetzung oder Konzentration) als der Hersteller angenommen hat. Bisher unterlagen Instrumente zur Messung des organischen Anteils von Wasser im individuellen Haushalt auf einer mehr oder weniger Echtzeitbasis der Beschränkung, daß sie einfach zu teuer waren (wie weiter unten näher diskutiert wird).

Kostengünstige Verfahren sind zur Messung organischer Anteile in Wasser auf einer Nicht-Echtzeitbasis verfügbar. Diese betreffen den chemischen Sauerstoffbedarf (Kochen einer Wasserprobe mit Chromsäure und Schwefelsäure und Bestimmen der Menge der verbrauchten Chromsäure) sowie den biologischen Sauerstoffbedarf (Bestimmen der Menge des über einige Tage verbrauchten Sauerstoffs durch eine Bakterienkultur, die in eine abgeschlossene Probe aus Wasser und Luft injiziert wurde). Keines der Verfahren ist ausreichend empfindlich bei denjenigen Konzentrationen von organischen Stoffen, die im Trinkwasser von Interesse sind, z.B. 1 ppm oder weniger. Außerdem erfordern sie ein gewisses Training und praktische Perfektionierung auf Seiten des Anwenders, was in einem Haushalt im allgemeinen nicht verfügbar ist.

Eine ähnliche Situation gibt es in einer Herstellungslinie für integrierte Schaltungen auf halbleitenden Trägern. Man würde gern auf einer Echtzeitbasis die Qualität von Wasser an einem jeden der vielen Verwendungspunkte kennen. Die zur Verfügung stehenden Elemente zum Überwachen von organischen Substanzen sind jedoch für einen derartigen Zweck viel zu teuer. Derartige Instrumente sind auch zu teuer zum Überwachen von organischen Stoffen in Dialysewasser in dezentralisierten Hämodialyseeinrichtungen.

Es ist daher eine Aufgabe dieser Erfindung, eine Vorrichtung zu schaffen, die in der Lage ist, die Qualität des Wassers an dessen Verwendungspunkten auf einer im wesentlichen Echtzeitbasis zu überwachen. Andere Aufgaben ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den Ansprüchen.

## 2. Beschreibung des Stands der Technik

US-Patent 4,023,932 beschreibt eine Vorrichtung zur Verwendung bei der Analyse von verschmutzten Flüssigkeiten, die ein Gehäuse mit inneren und äußeren Strömungswegen aufweist, die mit einem Packungsmaterial gefüllt sind, sowie Einrichtungen zum Erhitzen des Packungsmaterials. Eine Probe der verschmutzten Flüssigkeit wird in dem inneren Strömungsweg verdampft, und die Produkte werden mit Luft umgesetzt, die durch die inneren und äußeren Wege strömt und aus dem Ausgang des äußeren Wegs austritt.

Das französische Patent 2,533,705 beschreibt eine Vorrichtung zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einer Flüssigkeit, die eine Zelle umfaßt, durch die die Flüssigkeit geleitet wird, eine leitende Spule, die die Zelle umgibt und einen Teil eines ersten Resonanzkreises bildet, sowie einen

zweiten Bezugs-Resonanzkreis sowie seine Einrichtung zum Vergleich der von den beiden Kreisen erzeugten Signale.

Gesamt-Sauerstoffbedarf ("TOD")-Analysenvorrichtung: Diese Vorrichtung verwendet einen Ofen, der bei etwa 900°C betrieben wird und beispielsweise Palladium- oder Platinwolle oder -gaze enthält. Ein Strom eines Stickstoff-, Helium- oder Argon-Trärgases, das einen niedrigen Sauerstoffanteil aufweist, wird durch den Ofen geleitet. Der Sauerstoffgehalt strom ab von dem Ofen wird elektrochemisch gemessen, z.B. mit einer mit dotiertem Zirkoniumoxid arbeitenden Hochtemperatur-Sauerstoffkonzentrationszelle. Von Zeit zu Zeit wird ein präzises Wassertröpfchen automatisch oder manuell mit einer Spritze in den Ofen injiziert, und die Verminderung des Sauerstoffs in dem Trärgas wird gemessen. Die Vorrichtung muß von Zeit zu Zeit gegen eine bekannte Standardprobe kalibriert werden. Eine derartige Vorrichtung kostet mehrere 1000 Dollar.

Gesamtkohlenstoff-Analysenvorrichtung ("TCA"): Diese Vorrichtung verwendet ebenfalls typischerweise einen 900°C-Ofen mit einer Edelmetall-Wolle oder -gaze. Das durch den Ofen geleitete Gas kann Luft sein. Der Kohlendioxidgehalt stromab vom Ofen wird mittels eines nicht-dispersiven Infrarotspektrometers gemessen. Wiederum wird ein präzises Wassertröpfchen von Zeit zu Zeit in den Ofen injiziert, und der Anstieg an Kohlendioxid im Gasstrom wird bestimmt. Auch diese Vorrichtung muß von Zeit zu Zeit gegen bekannte Proben geeicht werden.

Alternativ dazu wird ein Persulfatsalz (oder ein anderes anorganisches Peroxid) in einen kleinen Wasserstrom injiziert, der anschließend intensiv mit Ultraviolettlicht bestrahlt

wird. Das erzeugte Kohlendioxid wird aus dem Wasser abgezogen und durch Infrarot-Fotometrie, wie oben diskutiert, gemessen.

Beide Typen der obigen TCA-Vorrichtungen kosten ebenfalls mehrere 1000 Dollar.

Analysenvorrichtung für organischen Kohlenstoff (OCA oder TOC): Die obige TCA-Vorrichtung mißt nicht nur Kohlendioxid aus der Oxidation von organischen Kohlenstoffverbindungen, sondern auch aus Bicarbonat ("anorganischen Kohlenstoff"), das in dem Wasser vorhanden sein kann. OCA-Vorrichtungen umfassen typischerweise eine TCA-Vorrichtung mit einem Vorbehandlungsbereich zur Entfernung von Bicarbonat, beispielsweise durch Ansäuern und Abstreifen mit Luft. Eine derartige Vorbehandlung kann auch flüchtige organische Verbindungen ("VOC"'s) einschließlich von THM's entfernen. OCA's sind naturgemäß teurer als TCA's.

#### Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer ersten bevorzugten erfindungsgemäßen Vorrichtung.

Fig. 2 ist eine schematische Darstellung einer zweiten bevorzugten erfindungsgemäßen Vorrichtung.

Fig. 3 ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung, die so ausgelegt ist, daß sie wenigstens teilweise organische Stoffe aus Wasser entfernt und ein Instrument gemäß der vorliegenden Erfindung zur Überwachung der Qualität und zur Steuerung des Stroms des ausfließenden Wassers aus der Vorrichtung aufweist.

### Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Überwachung der Wasserqualität auf einer im wesentlichen Echtzeitbasis, wobei die genannte Vorrichtung eine erste erhitzte Zone, eine Einrichtung zur Zuführung wenigstens eines Teils des genannten Wassers in die genannte erste erhitzte Zone und Weiterleitung des Dampfes in und durch eine zweite erhitzte Zone, eine Einrichtung zur Aufrechterhaltung der Temperatur der genannten zweiten erhitzten Zone im Bereich von etwa 450 bis 1000°C, eine Einrichtung zum Sammeln und Kondensieren von Wasserdampf aus der genannten zweiten erhitzten Zone als kondensiertes flüssiges Wasser sowie eine Einrichtung zum Messen der elektrischen Impedanz von wenigstens einem Teil des genannten kondensierten flüssigen Wassers aufweist.

Bezugnehmend auf Fig. 1 wird dort schematisch eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung dargestellt, worin 1 ein Aufnahme- und Verdampfungsstück für Wasser ist, das in einzelnen Portionen oder kontinuierlich mittels einer Speiseeinrichtung zugeführt wird. Letztere kann beispielsweise eine handbetätigte oder mechanische Spritze 2a oder einfach eine geeignete Leitung sein, die typischerweise eine Einrichtung zur Durchflußbegrenzung aufweist. Die Wasserprobe kann auch intermittierend in den Verdampfer 1 eingeführt werden, indem man Wasser in das Rohr 2 und als Überlauf aus dem Rohr 2 strömen läßt, wobei das Überlaufrohr so angeordnet ist, daß dann, wenn der Wasserfluß unterbrochen wird, eine Probe (deren Volumen durch die vorgegebene Höhe des Überlaufrohrs 2c festgelegt ist) in dem Verdampfer 1 zurückbleibt und wenigstens teilweise verdampft werden kann. Der Wasserüberlauf (vor der Unterbrechung des Durchflusses zur Ermöglichung einer Erhitzung der Probe zum Sie-

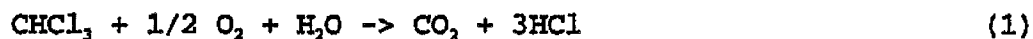


den) bewirkt ein Waschen der Verdampferkammer. Das Wasser, das in dem Rohr 2c zurückbleibt, bildet gegenüber der Außenluft eine Dichtung und verhindert den Austritt von Dämpfen aus dem Verdampfer. Die Vorrichtung von Fig. 1 ist besonders für Wasser angezeigt, das erhebliche Menge an anorganischen Elektrolyten im Vergleich mit den erwarteten Mengen an organischer Materie enthält, wie weiter unten in näheren Einzelheiten diskutiert wird. In einem solchen Fall wird das in den Aufnahmebehälter 1 eingeführte Wasser ruhig verdampft, z.B. durch mildes Sieden mittels einer Heizeinrichtung, die aus Gründen der Klarheit nicht gezeigt ist. Eine derartige Einrichtung kann irgendeine im Stand der Technik bekannte sein, beispielsweise eine externe elektrische Widerstandsheizung, eine extern induzierte Induktionsheizung, eine interne elektrische Widerstandsheizung einschließlich einer elektrolytischen Wechselstromheizung zwischen zwei oder mehr internen Elektroden.

Das Konstruktionsmaterial des Aufnahmebehälters 1 kann irgendein im Stand der Technik bekanntes sein, das im allgemeinen einen Schmelzpunkt erheblich über 100°C aufweist, und dadurch gekennzeichnet ist, daß es gegenüber siedendem Wasser im wesentlichen inert ist. Wenn das Material ein elektronischer Leiter wie Kupfer, nicht-rostender Stahl oder Titan ist, dann ist im allgemeinen eine externe elektrische Widerstandsheizung oder Induktionsheizung (unter Verwendung des Materials des Aufnahmebehälters selbst als Leiter) bevorzugt. Wenn das Material ein elektrischer Isolator, wie Pyrex, Vycor, Keramik oder ein Hochtemperaturpolymer ist (wie Polyimidine, Polyethersulfone und dergleichen, einschließlich füllstoffhaltiger und verstärkter Sorten), dann kann irgendeine der oben erwähnten Heizmethoden zur Anwendung kommen.

Wasser und flüchtige organische Stoffe werden ruhig aus dem Aufnahmebehälter 1 verdampft. Wenn das in den Verdampfer eingeführte Wasser anorganische Elektrolyte enthält, die im Vergleich zum Gehalt an organischen Substanzen erheblich sind (wie weiter unten in näheren Einzelheiten diskutiert wird), dann ist es erwünscht, daß keine Tröpfchen, Nebel oder Spritzer, die den anorganischen Elektrolyt enthalten, durch den Apparat geschleppt werden. Eine Nebelentfernungseinrichtung 3 kann daher gegebenenfalls vorgesehen sein. Die Einrichtung 3 kann ein Vortex-(passive Zentrifuge)-Nebelentferner sein, wie er schematisch dargestellt ist, ein Pfropfen aus Pyrex- oder Glaswolle, eine Packung von Glasperlen, Leitbleche oder irgendwelche anderen Nebelentfernungsvorrichtungen, die dem Fachmann gut bekannt sind. Jegliche Flüssigkeit, die in der Nebelentfernungsvorrichtung abgeschieden wird, kann gegebenenfalls in den Aufnahmebehälter 1 zurückgeführt oder über ein Ventil 4 abgelassen werden.

Dampf aus dem Aufnahmebehälter 1 wird (mit oder ohne Nebelentferner 3) in die erhitzte Zone 5 geleitet, die auf einer Temperatur im Bereich von etwa 450 bis 1000°C gehalten wird, worin organische Materie oxidiert oder reformiert wird, und zwar gemäß den folgenden verallgemeinerten und typischen Gleichungen:



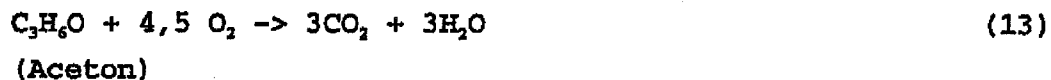
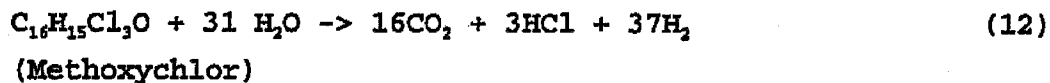
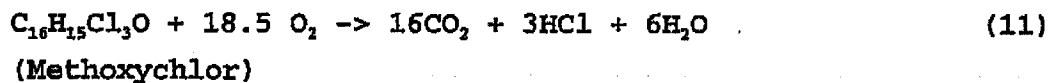
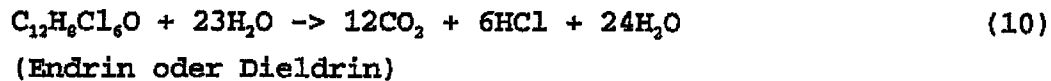
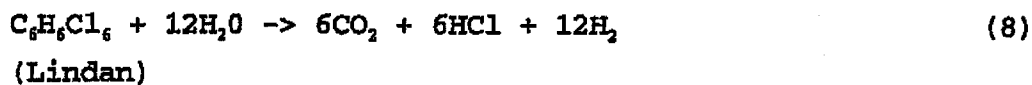
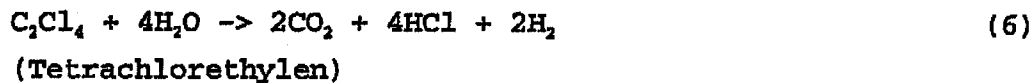
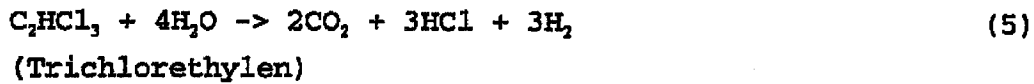
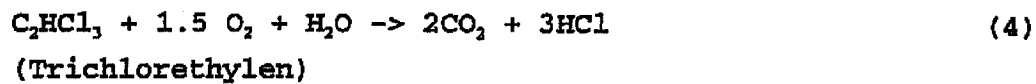
(Trichlormethan)

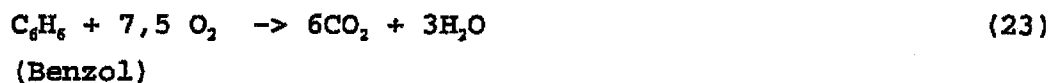
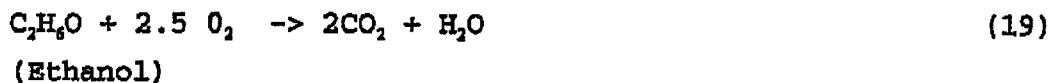


(Trichlormethan)



(Tetrachlorkohlenstoff)





Es wurde festgestellt, daß bei Temperaturen unterhalb von etwa 450°C die Oxidation/Reformierung zu Kohlendioxid häufig nicht ausreichend schnell ist und/oder unvollständig ist. Andererseits wurde festgestellt, daß bei Temperaturen von mehr als etwa 1000°C eine Neigung zur Kohlenmonoxidbildung

anstelle der Kohlendioxidbildung besteht, wobei ersteres die Empfindlichkeit der Vorrichtung vermindert, wie aus der weiteren nachfolgenden Beschreibung offensichtlich wird. Wenn Wasser intermittierend in den Aufnahmebehälter 1 eingeführt wird, dann kann die zweite Erhitzungszone 5 teilweise mit Dampf aus dem genannten Aufnahmebehälter gekühlt werden. Ein derartiges Kühlen ist annehmbar, solange die Temperatur innerhalb des angegebenen Bereichs bleibt. Die Temperatur der genannten erhitzten Zone 5 kann absichtlich auf einen Betrag über 1000°C eingeregelt werden, so daß der intermittierende Dampfstrom aus dem Aufnahmebehälter 1 die Temperatur in den angegebenen Bereich bringt.

Es wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Oxidation /Reformierung durch eine vergrößerte Oberfläche 6 in der erhitzten Zone 5 erhöht wird. Eine derartige vergrößerte Oberfläche 6 kann eine Form aufweisen, wie sie durch eine geschlossene oder offene Spule aus Metall, Quarz oder einem anderen Material illustriert wird, das einen Schmelzpunkt oberhalb der Temperatur der erhitzten Zone 5 aufweist, oder die Form von einem oder mehreren Drähten, Bändern oder Fäden, Metallgaze, Quarz- oder Keramikkörnern, -perlen, -sätteln, Spulen oder anderen Strukturen. Die Zone 5 kann durch externe Widerstandsheizung beheizt werden.

Alternativ dazu kann dann, wenn die Wand der Zone 5 ein elektrischer Leiter oder Halbleiter im Temperaturbereich von etwa 450 bis etwa 1000°C ist, die Zone durch induktives Heizen oder direktes elektrisches Widerstandsheizen beheizt werden (d.h. durch Hindurchleiten eines elektrischen Stroms durch die genannte Wand im wesentlichen von einem Ende der erhitzten Zone 5 zum anderen). Wenn der Bereich 6 mit vergrößerter Oberfläche in dem Temperaturbereich von etwa 450

bis 1000°C elektrisch leitend oder halbleitend ist, dann kann ein derartiger Oberflächenbereich selbst induktiv aus einer externen Quelle beheizt werden. Wenn ein derartiger Oberflächenbereich außerdem im wesentlichen kontinuierlich und/oder untereinander verbunden ist (wie beispielsweise bei einem oder mehreren Bändern oder Spulen aus einem geeigneten Metall, aneinander anliegenden Stücken aus einer Metallgaze, Metallwolle, einem Körper aus Körnern, Perlen, Sätteln oder anderen Strukturen aus Metall oder anderen Materialien, die im angegebenen Temperaturbereich leitend oder halbleitend sind), dann kann ein derartiger Bereich durch elektrische Widerstandsheizung geheizt werden, wobei elektrische Anschlüsse durch die Wand der erhitzten Zone hindurch im wesentlichen an jedem Ende der genannten erhitzten Zone 5 hergestellt werden. Geeignete Metalle und Legierungen für eine elektrische Widerstandsheizung schließen ein:

80 - 20 Ni-Cr  
 80 - 20 Ni-Cr + Al  
 60 - 15 - 25 Ni-Cr-Fe  
 50 - 18 - 32 Ni-Cr-Fe  
 37 - 18- 43 - 2 Ni-Cr-Fe-Si  
 72 - 22 - 4 Fe-Cr-Al  
 72 - 22 - 4 Fe-Cr-Al + Co  
 Pt  
 90 - 10 Pt-Ir  
 60 - 40 Pt-Rh  
 Ta  
 MoSi<sub>2</sub>

Es versteht sich, daß die Oberflächen des Konstruktionsmaterials der Zone 5 sowie der gegebenenfalls vergrößerte Oberflächenbereich 6, die sich mit dem Dampf aus dem Aufnahmebe-

hälter 1 in Kontakt befinden, nicht mit einem solchen Wasserdampf bei der Temperatur der erhitzten Zone 5 reagieren sollen, so daß Kohlendioxid oder flüchtige Materialien gebildet werden, die bei ihrem Auflösen in Wasser elektrische Leiter sind. So sollten beispielsweise derartige Oberflächen vorzugsweise nicht Graphit oder Carbide enthalten.

Dampf, der oxidierte/reformierte organische Produkte aus der Erhitzungseinrichtung 5 enthält, wird in der Kondensations-einrichtung 7 auf etwa Raumtemperatur gekühlt und kondensiert. Die Kondensiereinrichtung 7 kann beispielsweise durch natürliche oder erzwungene Luftumwälzung oder durch Wasser gekühlt werden. Wenn Wasser dem Aufnahmebehälter 1 auf einer intermittierenden Basis zugeführt wird, dann kann die Kondensiereinrichtung 7 eine erhebliche Wärmekapazität aufweisen, um intermittierende Wärmebelastungen rasch zu absorbieren. Die Kondensiereinrichtung 7 kann einen vergrößerten Oberflächenbereich (der in der Figur nicht gezeigt ist) enthalten, um das Kühlen und die Kondensation zu unterstützen, wobei ein derartiger vergrößerter Bereich eine ähnliche Struktur aufweist, wie der vergrößerte Bereich 6, der für die Heizeinrichtung 5 geeignet ist.

Kondensiertes Wasser (das gelöste Produkte der Oxidation/Reformierung von organischen Verbindungen in der Heizeinrichtung 5 enthält) wird im Kondensataufnahmebehälter 10 gesammelt, der irgendeine geeignete Form aufweisen kann. Die elektrische Impedanz des kondensierten Wassers wird durch eine Impedanzmeßeinrichtung 8 bestimmt. Eine derartige Einrichtung kann irgendeine elektrodenlose Impedanz(Leitfähigkeits)-Meßeinrichtung sein, die dem Fachmann gut bekannt ist. Beispielsweise kann sie die Form einer äußeren Spule aufweisen, deren Wechselstromimpedanz von der Impedanz des

kondensierten Wassers im Kondensat-Aufnahmebehälter 10 abhängig ist. In einem solchen Fall sollte das Konstruktionsmaterial des Kondensat-Aufnahmebehälters 10 wenigstens in der Nähe der Einrichtung 8 ein Material mit einem niedrigen elektrischen Verlust sein, im allgemeinen ein Dielektrikum, typischerweise Glas, Pyrex, Vycor, eine dielektrische Keramik, ein Kunststoff wie Polypropylen, Polystyrol oder Teflon. Die Impedanzmeßeinrichtung 8 kann beispielsweise auch die Form von zwei oder mehr Elektroden aufweisen, die mit dem kondensierten Wasser im Aufnahmebehälter 10 in Kontakt sind. Es sind viele Formen derartiger Elektroden geeignet. Beispielsweise können die Elektroden ein Paar von voneinander entfernten Drähten umfassen, von denen jeder einzelne auf einem Querschnitt des Empfangsbehälters 10 liegt. Alternativ dazu kann eine Elektrode die Wand des Empfangsbehälters 10 oder ein Teil der genannten Wand sein, und die zweite Elektrode (die gegenüber der ersten Elektrode elektrisch isoliert ist) kann in das kondensierte Wasser im Aufnahmebehälter 10 eingetaucht sein. Als weiteres Beispiel kann jede Elektrode ein Teil der Wand des Aufnahmebehälters 10 sein, wobei jeder Teil von dem anderen elektrisch isoliert ist. Viele andere Impedanz-Meßstrukturen sind für den Fachmann zur Messung der elektrischen Impedanz von flüssigem Wasser offensichtlich.

Bei der Sammlung von Wasser im Kondensataufnahmebehälter 10 verläßt ein Überschuß den Aufnahmebehälter 10 durch irgendeine geeignete Auslaßvorrichtung 9.

Die elektrische Impedanz des kondensierten Wassers im Aufnahmebehälter 10 hängt von der Natur und der Menge der gelösten und/oder dispergierten Substanzen in dem Wasser ab, das in den Aufnahmebehälter 1 eingegeben wird. Wenn die Vorrich-



tung wie oben betrieben wird, dann bleiben nicht flüchtige Mineralien, wie Natriumchlorid und Calciumsulfat, in dem Aufnahmebehälter 1. Bicarbonatmineralien, wie Calciumbicarbonat, neigen dazu, Kohlendioxid freizusetzen, das beim Auflösen im Wasser, das im Kondensat-Aufnahmebehälter 10 kondensiert wird, die elektrische Impedanz eines solchen Wassers vermindert. Der Beitrag von Kohlendioxid, das aus Bicarbonatmineralien freigesetzt wird, zur elektrischen Impedanz des im Aufnahmebehälters 10 gesammelten Wassers kann dadurch bestimmt werden, daß man einen Teil des Wassers in der Vorrichtung unter Bedingungen behandelt, bei denen die Temperatur der Erhitzungseinrichtung 5 unterhalb der Oxidation/Reformier-Temperaturen gehalten wird.

Nicht flüchtige organische Stoffe bleiben ebenfalls im Aufnahmebehälter 1 zurück, obwohl wärmeempfindliche Substanzen wenigstens teilweise zu flüchtigen Substanzen zersetzt werden können, und zwar selbstverständlich in Abhängigkeit von der Temperatur des Aufnahmebehälters 1.

Flüchtige organische Substanzen in dem in den Aufnahmebehälter 1 eingeführten Wasser werden im allgemeinen von der Erhitzungseinrichtung wenigstens teilweise zu wasserlöslichen Substanzen oxidiert/reformiert, die die elektrische Impedanz des kondensierten Wassers vermindern, das in der Kondensat-Aufnahmeeinrichtung 10 gesammelt wird. Beispielsweise führt gemäß den obigen Gleichungen (1) und (2) Trichlormethan zu Kohlendioxid und Chlorwasserstoff. Beide genannten Produkte sind in Wasser löslich und bilden Kohlensäure bzw. Salzsäure. Kohlensäure ist in Wasser bei Raumtemperatur nur schwach ionisiert, während Chlorwasserstoff stark in negativ geladene Chloridanionen und hoch leitfähige positiv geladene Wasserstoffionen dissoziiert ist. In diesem Falle wird die

elektrische Impedanz des in dem Aufnahmebehälter 10 gesammelten kondensierten Wassers primär von dem erzeugten Chlorwasserstoff bestimmt; je höher die Menge an Trichlormethan in dem Wasser ist, das in den Aufnahmebehälter 1 eingeführt wird, desto niedriger wird die Impedanz des Wassers, das in dem Aufnahmebehälter 10 gesammelt wird.

Wenn man zum Zwecke der Erläuterung annimmt, daß das überwachte Wasser 1,6 ppm organische Stoffe als Kohlenstoff enthält, daß der analysierte Anteil vollständig verdampft wird und daß der Kohlenstoff darin vollständig unter Reformieren ohne zugesetzte Luft oder Sauerstoff gemäß der Gleichung oxidiert wird



dann beträgt die Konzentration, ausgedrückt als  $\text{CO}_2$ ,  $44/12 \times 1,6 \text{ ppm} = 5,9 \text{ ppm}$  in dem reformierten Dampfteil. Wenn das gebildete  $\text{CO}_2$  im gleichen Verhältnis wie der Dampf kondensiert wird, beträgt die elektrische Leitfähigkeit etwa 2 bis 3 microSiemens/cm bei Umgebungstemperatur. Das entspricht einer Natriumchloridlösung mit einer Konzentration von etwa 1 bis 1,5 mg pro Liter. Die Konzentration und Leitfähigkeit von  $\text{CO}_2$  in dem kondensierten Wasser wird natürlich von der Temperatur des Kondensats, dem Grad der Absorption des  $\text{CO}_2$  in dem kondensierten Wasser und durch die relative Flüchtigkeit der organischen Stoffe in der dem Aufnahmebehälter 1 zugeführten Probe beeinflusst, wie weiter unten noch genauer diskutiert wird. Da man vorziehen wird, daß die Impedanzmeßeinrichtung 8 in Fig. 1 nicht kleine Unterschiede zwischen großen Zahlen feststellen muß (d.h. den Kehrwerten der Leitfähigkeiten), sollte das kondensierte Wasser nicht mehr als etwa 1 mg pro Liter an gelösten Gesamtfeststoffen aufweisen.

Die letzte Beobachtung erläutert die Bedeutung einer ruhigen Verdampfung im Aufnahmebehälter 1 von Fig. 1 und/oder einer guten Entnebelung in der Entnebelungseinrichtung 3 der genannten Figur, um das Mitreißen und das Verschleppen von gelösten Salzen aus der Probe im Aufnahmebehälter 1 in die Impedanzmeßeinrichtung 8 zu vermeiden. Wie weiter unten in näheren Einzelheiten offenbart wird, können andere Einrichtungen verwendet werden, um sicherzustellen, daß der Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen im kondensierten Wasserteil niedrig ist, wenn immer das nötig ist. Wenn beispielsweise andererseits die erfindungsgemäße Vorrichtung beispielsweise zum Überwachen des Gehalts an organischer Materie am Verwendungspunkt von ultrareinem Wasser verwendet wird, das zum Waschen von integrierten Schaltungen auf Halbleitern verwendet wird, dann sind solche Vorsichtsmaßnahmen im allgemeinen nicht erforderlich, da das annehmbare ultrareine Wasser bei solchen Anwendungen eindeutig eine Leitfähigkeit aufweist, die so niedrig wie 0,06 microSiemens/cm ist.

Die obigen Kommentare gelten für organische Substanzen, die im wesentlichen die gleiche Flüchtigkeit wie Wasser aufweisen (oder für eine erfindungsgemäße Vorrichtung, bei der Wasser dem Aufnahmebehälter 1 von Fig. 1 kontinuierlich zugeführt wird), sowie für Gleichgewichtsbeziehungen. Wenn die organischen Substanzen eine Flüchtigkeit aufweisen, die größer als die von Wasser ist, und wenn Wasser intermittierend in den Behälter 1 eingespeist wird, dann wird die Empfindlichkeit der Vorrichtung durch einen "Erstdampf"-Effekt erhöht, d.h. der erste Dampf aus dem Aufnahmebehälter 1 wird reicher an flüchtigen organischen Substanzen sein als der durchschnittliche Dampf, und das erste Kondensat im Aufnahmebehälter 10 von Fig. 1 wird reicher an gelöstem Kohlendi-

oxid sein (und daher eine höhere Leitfähigkeit aufweisen) als das durchschnittliche Kondensat.

Der Erstdampf-Effekt ist besonders wichtig im Falle von Wasserbehandlungssystemen, die zur Entfernung von organischen Substanzen Aktivkohle verwenden (d.h. Haushaltswassersystemen und Ultrareinwasser-Systemen), da im allgemeinen die ersten organischen Substanzen, die durch ein derartiges Sorbens hindurchbrechen, Flüchtigkeiten aufweisen, die größer sind als die von Wasser. Organische Substanzen, die durch eine Reversosmosemembran hindurchtreten (wie sie allgemein in Wassersystemen im Haushalt, in der Medizin, in der Pharmazie und für Ultrareinwasser verwendet werden), neigen auch dazu, flüchtiger zu sein als Wasser.

Flüchtige organische Verbindungen (VOC's), insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe, sind besonders für Wasser wichtig, das für Trinkzwecke, die Hämodialyse und das Waschen von integrierten Schaltungen auf Halbleitern bestimmt ist. Wenn beispielsweise der organische Kohlenstoff als Chloroform vorhanden ist, das ein übliches Trihalogenmethan (THM) darstellt, dann werden für jedes Milligramm Kohlenstoff als Kohlenstoff 9 mg HCl gebildet (vgl. die Gleichungen (1) und (2) weiter oben). HCl ist selbstverständlich sehr löslich und wird in Wasser völlig ionisiert. Die Veränderung der Leitfähigkeit des in dem Aufnahmebehälter 10 (von Fig. 1) kondensierten Wassers wird etwa 90 microSiemens/cm (im Durchschnitt, d.h. ohne Berücksichtigung des Erstdampf-Effekts) pro Milligramm pro Liter an Kohlenstoff, der als Chloroform vorhanden ist, betragen, was einer Leitfähigkeit von etwa 50 mg pro Liter Natriumchlorid entspricht. Die Vorrichtung der vorliegenden Erfindung ist daher besonders zur Überwachung von flüchtigen Halogenkohlenstoffen nütz-

lich, wobei letztere in Wasser für die meisten Endverwender ganz besonders unerwünscht sind.

Bezugnehmend auf Fig. 2, wird dort schematisch eine zweite bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung gezeigt, die vollständig oder teilweise aus kommerziellem Quarz, Quarzglas (wie beispielsweise Rotosil, T-08, Heralux, Optasil, Herasil, Ultrasil, Suprasil (Anersil/Heraeus), Vitreosil (Thermal American and Thermal Syndicate Ltd.)), Pyrokeram, Aluminiumoxid (84 bis 100 %), Mullit oder Porzellan hergestellt ist. Die Kammer 1 ist ein Aufnahmebehälter mit einem Durchmesser von typischerweise etwa 11 bis 12 mm und einer Höhe von etwa 37 bis 50 mm. Der Aufnahmebehälter 1 ist geeigneterweise von einem 0,125 mm Nichromdraht umwickelt, der von einem Hochtemperatur-Keramikkleber, wie Ceramabond 569 oder 603 (hergestellt von Aremco Products, Inc., USA) an Ort und Stelle gehalten wird.

Wasser kann kontinuierlich oder intermittierend in einzelnen Portionen in den Aufnahmebehälter 1 mittels der Quarzrohrreinrichtung 2a und/oder 2b eingeführt werden, die beispielsweise einen Durchmesser von 2 bis 4 mm aufweisen können. Die Verwendung von zwei derartigen Einrichtungen gestattet eine bequeme Reinigung und Spülung des Aufnahmebehälters 1, beispielsweise durch das intermittierende Ausspülen und Auffüllen, wie es vorher für Fig. 1 beschrieben wurde. Dampf aus dem Aufnahmebehälter 1 wird in die Kammer 13 geleitet, die den doppelten Zweck eines Nebelentferners und einer Teil-Kondensationseinrichtung erfüllt. Die Kammer 13 erstreckt sich in den Aufnahmebehälter 1 hinein und weist Öffnungen 15 auf, die es dem Dampf ermöglichen, in die Kammer zu gelangen, während gleichzeitig die Chancen für eine im Falle eines Stoßens während der Verdampfung mitgerissene

Flüssigkeit minimal werden. Jedes Kondensat, das sich in der Kammer 13 bildet, strömt durch Öffnungen 15 zurück in den Aufnahmebehälter 1. Eine teilweise Kondensation von Dampf, die durch Abkühlen an den Wänden der Kammer 13 bewirkt wird, erhöht die Konzentration an flüchtigen Stoffen in dem Dampf, der aus der Kammer 13 in die erhitzte Zone 5 strömt und verstärkt somit den Erstdampf-Effekt. Die Kammer 13 kann wenigstens teilweise mit einer geeigneten Packung, wie beispielsweise Glasperlen 14, gefüllt sein, um einen guten Kontakt zwischen dem rückfließenden Teilkondensat und dem Dampf zu fördern, der aus dem Aufnahmebehälter 1 in Richtung der erhitzten Zone 5 aufsteigt. Die Perlen können durch die Öffnung 12 eingeführt werden, die während des Betriebs der Vorrichtung geschlossen wird. Es wurde festgestellt, daß infolge der Abkühlung an den Wänden der Kammer 13 etwas Wasser aus dem Dampf kondensiert, und daß es bei dem Abfließen im Gegenstrom zu dem aufsteigenden Dampf zu einer Anreicherung der flüchtigen Komponenten und zu einem Wascheffekt des Nebels kommt, der sich im Falle einer weniger als milden Verdampfung im Aufnahmebehälter 1 bilden kann. Die Zone 5 kann beispielsweise ein 6 bis 7 mm Quarzrohr aufweisen. Die genannte Zone wird von einem Nichromdraht 6 erhitzt, der beispielsweise einen Durchmesser von 0,125 mm und eine Länge von etwa 250 mm aufweisen kann und um die erhitzte Zone 12 gewunden ist und von Ceramabond wie oben erwähnt an Ort und Stelle gehalten wird. Die erhitzte Zone 5 kann mit einem geeigneten Isolationsmaterial, beispielsweise Mineralfasern der Marke Fiberfax, isoliert werden. Die Temperatur der erhitzten Zone kann beispielsweise mit Thermoelementen oder optisch gemessen werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist es bequem, die folgenden Richtwerte einzuhalten:

Farbe	Temperatur
beginnende Rotglut	500 bis 550°C
Dunkelrotglut	650 bis 750°C
helle Rotglut	850 bis 950°C

Die Kondensiereinrichtung 7 kann ebenfalls aus einem handelsüblichen 6 bis 7 mm Quarzrohr bestehen, das durch natürliche oder erzwungene Umwälzung mit Luft gekühlt wird. Eine vergrößerte Oberfläche in der Einrichtung 7 kann beispielsweise aus einer Zahl von Glasperlen bestehen. Die Kondensat-Aufnahmeeinrichtung 10 steht mit der Impedanzmeßeinrichtung 8 in Verbindung, die geeigneterweise eine Radiometer Kopenhagen CDC 314-Durchfluß- und Pipettier-Leitfähigkeitszelle sein kann, die eine Zellenkonstante von etwa  $3,16 \text{ cm}^{-1}$  und ein Volumen von etwa 0,4 ml aufweist (Radiometer, Kopenhagen, Dänemark). Kondensiertes Wasser fließt aus dem Kondensat-Aufnahmebehälter 10 durch die Leitfähigkeitszelle 8 und verläßt die Vorrichtung gemäß Fig. 2 durch die Einrichtung 9. Eine Entlüftungseinrichtung 11 kann vorgesehen werden, um Durchflußschwankungen in der Vorrichtung zu dämpfen.

Um die Verwendung der Vorrichtung von Fig. 2 zu erläutern, wird der Einrichtung 6 bis zur Dunkelrotglut erhitzt, und der Aufnahmebehälter 1 wird so erhitzt, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit etwa einem Wassertropfen pro halbe Minute äquivalent ist. Wenn das dem Aufnahmebehälter 1 zugeführte Wasser ein Ultrareinwasser ist, wie es typischerweise zum Waschen elektronischer Komponenten verwendet wird, wurde gefunden, daß die Impedanz des gesammelten Kondensats im Kondensat-Aufnahmebehälter 10 etwa 500.000 bis 1.000.000 Ohm cm beträgt. Wenn andererseits einem derartigen Ultrareinwasser etwa 0,8 ppm Chloroform zugesetzt sind, wird eine Impedanz des Kondensats von weniger als 20.000 Ohm cm gefunden.

Das ruhige Sieden im Aufnahmebehälter 1 kann durch die Verwendung von Siedesteinchen, beispielsweise Glasperlen (3/32") oder anderen Strukturen unterstützt werden, die ein nukleiertes Sieden fördern.

Bezugnehmend auf Fig. 3 wird dort schematisch eine Vorrichtung gezeigt, die dazu geeignet ist, wenigstens teilweise organische Stoffe aus Wasser zu entfernen und die ein erfindungsgemäßes Instrument zur Überwachung der Qualität des aus dieser Vorrichtung abfließenden Wassers aufweist. In der Figur steht 20 für eine Quelle eines entmineralisierten Wassers mit einem im wesentlichen nicht nachweisbaren Gehalt an organischen Substanzen. Die Pumpe 20a mit einer konstanten Verdrängung weist eine Kapazität von etwa 15 ml/min auf. Der Behälter 21 enthält entmineralisiertes Wasser mit etwa 7 µg Chloroform pro ml, das dadurch hergestellt wird, daß man eine Vorratslösung an entmineralisiertem Wasser, das mit Chloroform gesättigt ist (etwa 7 mg/ml) 1 zu 1000 mit entmineralisiertem Wasser verdünnt. Die positive Verdrängungspumpe 21a wird so eingestellt, daß etwa 1,9 mm/ml/min Chloroform enthaltendes Wasser in die Leitung 20b eingespeist werden. Der Behälter 22 enthält entmineralisiertes Wasser mit etwa 3 mg Natriumchlorid pro ml, und zwar hergestellt durch Verdünnen einer Vorratslösung an entmineralisiertem Wasser, das bezüglich Natriumchlorid gesättigt ist, im Verhältnis von 1 : 100 mit entmineralisiertem Wasser. Die positive Verdrängungspumpe 22a wird so eingestellt, daß etwa 1,9 ml des salzhaltigen Wassers in die Leitung 20b eingespeist werden. Die Mischung aus Salz, Wasser und Chloroform strömt zu einem Hohlraum 20c, der einen Magnetprüher enthält, um die Mischung zu homogenisieren, die anschließend zu dem Patronenfilter 23 strömt, der einen Nennwert von 10 µm aufweist. Druckmesser 23a und b überwachen den Druckverlust durch den Patronenfil-



ter 23, der ausgewechselt wird, wenn der Verlust 1 bar erreicht. 24 stellt eine spiralig gewickelte Reversosmose-Patrone dar, die einen Niederdruck-Zelluloseacetatfilm aufweist. Die wirksame Membranfläche beträgt etwa 2500 cm<sup>2</sup>, und der Kern der Patrone enthält etwa 100 ml Aktivkohle, wobei das Permeat von der Membran in ein Ende des Kerns eintritt und aus dem anderen Ende austritt. Permeat strömt zu dem Produkt-Haltebehälter 25. Ein Ventil 24a ist so eingestellt, daß es einen Durchfluß von etwa 3,8 ml/min des Nicht-Permeats zur Abzweigung 24b gestattet. Der Druck am Druckmesser 23b wird auf etwa 4 bar gehalten, und zwar mittels eines automatischen Druckregelungsventils (nicht gezeigt). Überschüssiges Produktwasser strömt als Überlauf des Behälters 25 zum Abfluß 26. Etwa einmal pro Stunde wird eine Probe des Produktwassers aus dem Behälter 25 über das Solenoidventil 27a und den Durchflußbegrenzer 27b zu der Überwachungseinrichtung 28 für die Wasserqualität zugeführt. Das Ventil 27a wird von einer Zeitsteuereinrichtung so gesteuert, daß etwa 30 ml durch den Aufnahmebehälter 1 von Fig. 2 strömen, und der Überlauf 2b wird so eingestellt, daß eine 10 ml Probe in dem Aufnahmebehälter 1 zurückbleibt. Die Einrichtung zur Überwachung der Wasserqualität 28 ist der in Verbindung mit Fig. 2 beschriebenen ähnlich.

Bezugnehmend auf letztere ist die Arbeitsweise wie folgt: Die Erhitzungszone 5 wird zuerst auf einer Temperatur von wesentlich niedriger als 450°C gehalten, und Wasser wird aus dem Behälter 1 verdampft, und kondensiertes Wasser wird unter dem Einfluß der Schwerkraft aus dem Behälter 10 zur Leitfähigkeitszelle 8 geleitet. Das Aufnahmenvolumen für das Kondensat im Behälter 10 beträgt nur einige wenige Tropfen. Die elektrische Impedanz des ersten Kondensats wird von der Leitfähigkeitszelle gemessen. Die Erhitzungszone 5 wird dann

auf einen Temperaturbereich von 450 bis 1000°C erhitzt, und aus dem Behälter 1 wird eine zweite Probe verdampft, und ein erstes Kondensat wird gesammelt und auf seine Leitfähigkeit vermessen. Für eine Reihe von Wochen wird gefunden, daß die Impedanzmessungen der beiden Proben im wesentlichen gleich sind. Um einen Durchbruch der Patrone 24 zu simulieren, wird Wasser an Stelle 23b gesammelt und wie oben analysiert. Es wird gefunden, daß die zweite Probe eines derartigen simulierten Durchbruchs (d.h. das Kondensat, das gesammelt wird, wenn die erhitzte Zone 5 eine Temperatur im Bereich von etwa 450 bis etwa 1000°C aufweist) nur etwa die halbe elektrische Impedanz der Probe des Kondensats aufweist, das gesammelt wird, wenn die erhitzte Zone 5 eine Temperatur wesentlich unter 450°C aufweist.

Obwohl nicht gezeigt, können gut bekannte Einrichtungen bereitgestellt werden, um automatisch ein Audio- oder Videosignal zu erzeugen, wenn die Qualität des Produktwassers unterhalb der Vorgaben liegt, wie sie durch das Überwachungsinstrument bestimmt wird. Weitere Einrichtungen können dann dazu verwendet werden, die Wasserbehandlungsvorrichtung automatisch abzuschalten und/oder das nicht den Anforderungen entsprechende Produktwasser an dem Produktwasserspeicher vorbeizuleiten, und zwar auf der Basis der erzeugten Signale.

## Beispiele

### Beispiel 1

10 ml entmineralisiertes Wasser wurden in den Aufnahmebehälter 1 der in Fig. 2 beschriebenen Organstoff-Überwachungsvorrichtung injiziert, wobei in der Nebelentfernungs-/Rückflußzone 13 keine Glasperlen oder andere Packungen enthalten waren. Der Aufnahmebehälter 1 wurde elektrisch mittels eines

Nichrom-Drahts erhitzt, der um die Kammer gewickelt war, und zwar bei einer Wärmezufuhr von etwa 20 Watt. Die Zone 5 wurde auf ähnliche Weise elektrisch mittels eines Nichrom-Drahts 6 mit einer Wärmezufuhr von etwa 35 Watt erhitzt. Die Zone 5 war mit Hilfe von Mineralwolle (Fiberfax) so isoliert, daß die Zone rotglühend war. Ein maximaler Ablesewert von 1,4 microSiemens/cm wurde von der Leitfähigkeitszelle 8 etwa 15 Minuten nach der Injizierung der Probe ermittelt. Der Versuch wurde wiederholt, außer daß die Zone 5 mit etwa 8 Watt erhitzt wurde, wobei sie bei dieser Einstellung die beginnende Rotglut nicht erreichte. Es wurde eine ähnliche Leitfähigkeitsmessung aufgezeichnet, die anzeigte, daß bei der Pyrolyse bei Rotglut keine Zunahme bezüglich irgendeiner leitfähigen Spezies erfolgte.

#### Beispiel 2

Der Versuch von Beispiel 1 wurde mit entmineralisiertem Wasser wiederholt, dem Chloroform bis zu einer Konzentration von etwa 8 µg pro Liter (ppb) zugesetzt war. Bei Rotglut der Zone 5 wurden etwa 2 microSiemens/cm abgelesen, während unterhalb Rotglut der abgelesene Wert etwa 1,4 betrug.

#### Beispiel 3

Der Versuch von Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei die Wasserprobe etwa 75 ppb Chloroform enthielt. Bei Rotglut der Zone 5 wurde ein maximaler Ablesewert von etwa 8 microSiemens/cm erhalten, während unterhalb Rotglut der maximale Wert etwa 1,6 betrug.

#### Beispiel 4

Der Versuch wurde mit etwa 115 ppb Aceton im Wasser wiederholt. Es wurden maximale Leitfähigkeitswerte von etwa 2 bzw. 1,6 für eine Rotglutzone 5 (Pyrolysebetrieb) erhalten und

von 1,6 unterhalb der beginnenden Rotglut (Nicht-Pyrolyse-Arbeitsweise).

Bei etwa 1100 ppb Aceton lagen die maximal abgelesenen Werte bei etwa 5 bzw. 2, und bei 2300 ppb lagen die abgelesenen Werte bei etwa 9 bzw. 1,8.

Bei allen obigen Beispielen wurde nur ein geringer Bruchteil der Probe verdampft, wenn der Spitzenwert für die Kondensatleitfähigkeit erhalten wurde, was den "Erstdampf"-Effekt sowohl bei Chloroform als auch Aceton bestätigt.

#### Beispiel 5

Der Versuch von Beispiel 3 wurde wiederholt, jedoch war diesmal die Entnebelungs-/Rückflußzone 13 mit 3/16" Glasperlen gefüllt. Während der Verdampfung der Probe wurde beobachtet, daß Wasser teilweise in der Entnebelungs-/Rückflußzone kondensierte und gelegentlich zurück in den Aufnahmebehälter 1 tropfte. Die Maximalwerte für die abgelesene Leitfähigkeit waren etwa doppelt so hoch wie in Beispiel 3, wenn in Zone 13 keine Perlen vorhanden waren, was den Effekt der Steigerung der Empfindlichkeit durch die Rückflußzone 13 beim "Erstdampf"-Effekt beweist.

#### Beispiel 6

Der Versuch von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei entmineralisiertes Wasser, dem Natriumchlorid bis auf eine Konzentration von 200 mg pro Liter (ppm) zugesetzt war, verwendet wurde. Es gab keinen bemerkbaren Unterschied bei den Kondensat-Leitfähigkeitsmessungen zwischen diesem Versuch und Beispiel 1 (entmineralisiertes Wasser), was beweist, daß es zu keinem nennenswerten Mitreißen oder Verschleppen von Salz kam.

Die Erfindung umfaßt auch eine Vorrichtung, die geeignet ist, organische Stoffe wenigstens teilweise aus Wasser zu entfernen, die mit einem Instrument zur Überwachung flüchtiger organischer Verbindungen im aus der genannten Vorrichtung abfließenden Wasser versehen ist, wobei die genannten Verbindungen bei Temperaturen im Bereich von etwa 450°C bis etwa 1000°C in Gegenwart von Wasserdampf und/oder Sauerstoff bei im wesentlichen Atmosphärendruck reformierbar und/oder oxidierbar sind, wobei das genannte Instrument eine Reformier- und/oder Oxidierzone aufweist, eine Einrichtung zum kontrollierten, nukleierten Sieden von wenigstens einem Teil einer Portion des genannten abfließenden Wassers in die genannte Zone, eine elektrische Heizeinrichtung zum Aufrechterhalten der Temperatur der genannten Zone im Bereich von etwa 450 bis etwa 1000°C, eine Einrichtung zum Sammeln und Kondensieren von Wasserdampf aus der genannten Zone als kondensiertes flüssiges Wasser sowie eine Einrichtung zur Messung der elektrischen Impedanz von wenigstens einem Teil des genannten kondensierten flüssigen Wassers.

Das Instrument kann Einrichtungen zum automatischen Erzeugen eines Signals in Abhängigkeit von der Qualität des überwachten Wassers und eine Einrichtung zum Abschalten oder zum Ableiten des abfließenden Wassers im Nebenschluß aus dem Apparat aufweisen.

Es wird weiter eine Vorrichtung zur Überwachung von Verbindungen in Wasser betrachtet, wobei die Verbindungen bei Temperaturen im Bereich von etwa 450°C bis etwa 1000°C in Gegenwart von Wasserdampf und/oder Luft und/oder Sauerstoff bei im wesentlichen atmosphärischem Druck reformierbar und/oder oxidierbar sind, wobei die genannte Vorrichtung ei-

ne Reformier- und/oder Oxidierzone, eine Einrichtung zum Einführen wenigstens einer Portion des genannten Wassers in die genannte Zone, eine elektrische Heizeinrichtung zum Aufrechterhalten der Temperatur der genannten Zone im Bereich von etwa 450°C bis etwa 1000°C, wodurch reformierbare und/oder oxidierbare flüchtige organische Verbindungen in dem genannten Wasser wenigstens teilweise zu zweiten Verbindungen reformiert und/oder oxidiert werden, die in dem genannten Temperaturbereich flüchtig sind, wobei die genannten zweiten Verbindungen wenigstens teilweise in Wasser löslich sind und wenigstens teilweise ionisierbar sind, eine Einrichtung zum Sammeln und Kondensieren von Wasserdampf aus der genannten Zone als kondensiertes flüssiges Wasser sowie eine Einrichtung zur Messung der elektrischen Impedanz von wenigstens einem Teil des genannten kondensierten Wassers umfaßt.

Ferner wird ein Verfahren zur Überwachung von organischen Verbindungen in Wasser betrachtet, das das milde Sieden wenigstens eines Teils einer ersten Portion des genannten Wassers in eine erhitzte Zone, während die Temperatur der genannten Zone auf wesentlich weniger als 450°C gehalten wird, das Sammeln und Kondensieren von wenigstens einem Teil der ersten Portion von Wasserdampf aus der genannten Zone als ein erstes kondensiertes flüssiges Wasser und das Messen der elektrischen Impedanz des genannten ersten kondensierten flüssigen Wassers unter Erhalt einer ersten Impedanzmessung, anschließend das milde Sieden wenigstens eines Teils einer zweiten Portion des genannten Wassers in die genannte Zone, während die Temperatur in der genannten Zone im Bereich von etwa 450 bis etwa 1000°C gehalten wird, wodurch reformierbare und/oder oxidierbare flüchtige organische Verbindungen in dem genannten Wasser wenigstens teilweise zu zweiten Verbindungen reformiert und/oder oxidiert werden, die in dem ge-

nannten Temperaturbereich flüchtig sind, wobei die genannten zweiten Verbindungen wenigstens teilweise in Wasser löslich und wenigstens teilweise darin ionisierbar sind, Sammeln und Kondensieren wenigstens eines Teils der zweiten Portion von Wasserdampf aus der genannten Zone als ein zweites kondensiertes flüssiges Wasser, Messen der elektrischen Impedanz des genannten zweiten kondensierten flüssigen Wassers und auf diese Weise Erhalten einer zweiten Impedanzmessung, sowie das Vergleichen der genannten ersten und zweiten Impedanzmessungen umfaßt.

Ein weiteres Verfahren zur Überwachung flüchtiger organischer Substanzen in Wasser umfaßt das Sieden wenigstens eines Teils einer Probe des genannten Wassers in einer ersten Zone, während man die genannte erste Zone auf einer Temperatur hält, die nicht ausreicht, die genannten flüchtigen organischen Substanzen zu oxidieren und/oder zu reformieren, Weiterleiten von wenigstens einem Teil des erhaltenen Wasserdampfs zusammen mit flüchtigen organischen Substanzen zu einer zweiten erhitzten Zone, während man die genannte zweite erhitzte Zone auf einer Temperatur hält, die ausreicht, die genannten flüchtigen organischen Substanzen zu wasserlöslichen, elektrisch leitfähigen Substanzen zu oxidieren und/oder zu reformieren, Sammeln und Kondensieren wenigstens eines Teils des erhaltenen Wasserdampfs aus der Probe des genannten Wassers aus der zweiten erhitzten Zone als flüssiges Wasser und Messen der elektrischen Impedanz des genannten flüssigen Wassers.

Ein weiteres Verfahren zur Überwachung von flüchtigen organischen Substanzen in Wasser umfaßt das Sieden wenigstens eines Teils einer ersten Probe des genannten Wassers in einer ersten erhitzten Zone, während man die genannte erste

Zone auf einer Temperatur hält, die nicht ausreicht, die genannten flüchtigen organischen Substanzen zu oxidieren und/oder zu reformieren, das Sammeln und Kondensieren wenigstens eines Teils des erhaltenen Dampfes aus der genannten ersten Probe aus der genannten ersten erhitzten Zone als ein erstes flüssiges Wasser und Messen der elektrischen Impedanz des genannten ersten flüssigen Wassers, wodurch man eine erste Impedanzmessung erhält, das Sieden wenigstens eines Teils einer zweiten Probe des genannten Wassers in einer ersten erhitzten Zone, während man die erste Zone auf einer Temperatur hält, die nicht ausreicht, die genannten flüchtigen organischen Substanzen zu oxidieren und/oder zu reformieren, Weiterleiten von wenigstens einem Teil des erhaltenen Wasserdampfes zu einer zweiten erhitzten Zone zusammen mit flüchtigen organischen Substanzen, während man die genannte zweite erhitzte Zone auf einer Temperatur hält, die ausreicht, flüchtige organische Substanzen zu wasserlöslichen, elektrisch leitfähigen Substanzen zu oxidieren und/oder zu reformieren, Sammeln und Kondensieren wenigstens eines Teils der aus der zweiten Probe des genannten Wassers nach der zweiten erhitzten Zone erhaltenen Dampfes als zweites flüssiges Wasser, und Messen der elektrischen Impedanz des genannten zweiten flüssigen Wassers, wodurch eine zweite Impedanzmessung erhalten wird, sowie das Vergleichen der genannten ersten und zweiten Impedanzmessungen, um den Gehalt an flüchtigen organischen Substanzen in dem genannten Wasser zu bestimmen.

Bei dem zuletzt erwähnten Verfahren wird die erste erhitzte Zone vorzugsweise auf einer Wasserverdampfungstemperatur gehalten, die wesentlich niedriger ist als 450°C, und die zweite erhitzte Zone wird vorzugsweise auf einer Temperatur zwischen 450°C bis 1000°C gehalten. Es wird ferner bevor-



zugt, daß die erste Zone leicht erhitzt wird und auf einer Temperatur gehalten wird, die ausreicht, Wasser und flüchtige organische Substanzen zu verdampfen, so daß der erhaltene Wasserdampf bezüglich der flüchtigen organischen Substanzen angereichert ist, während man gleichzeitig gelöste, nicht flüchtige, leitfähige Salze im wesentlichen in der genannten ersten erhitzten Zone zurückläßt. Impedanzmessungen werden vorzugsweise kontinuierlich während des Verfahrens der Überwachung der genannten flüchtigen organischen Substanzen vorgenommen.

### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Überwachung flüchtiger organischer Verbindungen in Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Vorrichtung aufweist: eine erste erhitzte Zone (1), Einrichtungen (2a; 2b; 2c) zur Zuführung wenigstens eines Teils des genannten Wassers in die genannte erste erhitzte Zone (1), eine Einrichtung zum schonenden Verdampfen von wenigstens einem Teil des Wassers in der ersten erhitzten Zone (1) und für die Weiterleitung des Dampfes bei im wesentlichen Atmosphärendruck in und durch eine Reformier- und/oder Oxidierzone (5), eine elektrische Heizeinrichtung (5, 6) zur Aufrechterhaltung der Temperatur der genannten Reformier- und/oder Oxidierzone im Bereich von etwa 450 bis etwa 1000 °C, wodurch reformierbare und/oder oxidierbare flüchtige organische Verbindungen in dem genannten Wasser wenigstens teilweise zu zweiten Verbindungen reformiert und/oder oxidiert werden, die in dem genannten Temperaturbereich flüchtig sind, wobei diese zweiten Verbindungen wenigstens teilweise im Wasser löslich sind und wenigstens teilweise darin ionisierbar sind, Einrichtungen zum Sammeln (10) und Kondensieren (7) von Wasserdampf aus der genannten Reformier- und/oder Oxidierzone als kondensiertes flüssiges Wasser sowie eine Einrichtung (8) zum Messen der elektrischen Impedanz von wenigstens einem Teil des genannten kondensierten flüssigen Wassers.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Reformier- und/oder Oxidierzone (5) ein Material aufweist, das aus Quarz, Quarzglas, Mullit, Porzellan, Pyroceram oder einem 84 bis 100%igen Aluminiumoxid besteht.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Einrichtung zur Aufrechterhaltung der Temperatur der genannten Reformier- und/oder Oxidierzone innerhalb der genannten Reformier- und/oder Oxidierzone angeordnet ist und ein Material aufweist, das aus Ni-

chrom, 80-20 Ni-Cr, 80-20 Ni-Cr+Al, 60-15-25 Ni-Cr-Fe, 50-18-32 Ni-Cr-Fe, 37-18-43-2 Ni-Cr-Fe-Si, 72-22-4 Fe-Cr-Al, 72-22-4 Fe-Cr-Al+Co, Pt, 90-10 Pt-Ir, 60-40 Pt-Rh, Ta oder MoSi<sub>2</sub> besteht und geeignet ist, elektrisch direkt oder durch Induktion aufgeheizt zu werden.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte erste erhitzte Zone (1) ein erhitzbares Reservoir (1) mit einer Nebelentfernungseinrichtung (3) aufweist, die dahinter angeordnet ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte Nebelentfernungseinrichtung (3) direkt oberhalb des genannten Reservoirs (1) angeordnet ist und Einrichtungen (13, 14, 15) für den kontinuierlichen Rückfluß von Kondensat zurück in das genannte Reservoir enthält.

6. Vorrichtung nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte erste erhitzte Zone (1) ein Reservoir (1) aufweist, das zum Sieden von Wasser geeignet ist, wobei das genannte Reservoir Strukturen zur Förderung des nukleierten Siedens enthält.

7. Vorrichtung nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reformier- und/oder Oxidierzone (5) und die genannte Einrichtung zum Sammeln (10) und Kondensieren (7) des Wasserdampfs aus der genannten Zone vergrößerte Oberflächen enthält.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, bei der die genannte Reformier- und/oder Oxidierzone (5) vergrößerte Oberflächen enthält, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Drähten, Bändern, Filamenten, Metallgaze, Körnern, Perlen, Sätteln, Spulen und Metallwolle besteht.

9. Verfahren zum Überwachen flüchtiger organischer Verbindungen in Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß es das leichte

Verkochen wenigstens eines Teils einer Portion des genannten Wassers bei im wesentlichen Atmosphärendruck in eine Reformier- und/oder Oxidierzone mit einer Temperatur im Bereich von 450 bis 1000 °C, wodurch reformierbare und/oder oxidierbare flüchtige organische Verbindungen in dem genannten Wasser wenigstens teilweise zu zweiten Verbindungen reformiert und/oder oxidiert werden, die in dem genannten Temperaturbereich flüchtig sind, wobei die genannten zweiten Verbindungen wenigstens teilweise in Wasser löslich sind und wenigstens teilweise darin ionisierbar sind, das Sammeln und Kondensieren wenigstens eines Teils des Wasserdampfs aus der genannten Reformier- und/oder Oxidierzone als kondensiertes flüssiges Wasser und das Messen der elektrischen Impedanz des genannten kondensierten flüssigen Wassers umfaßt.

89 313 219.1  
0 433 499

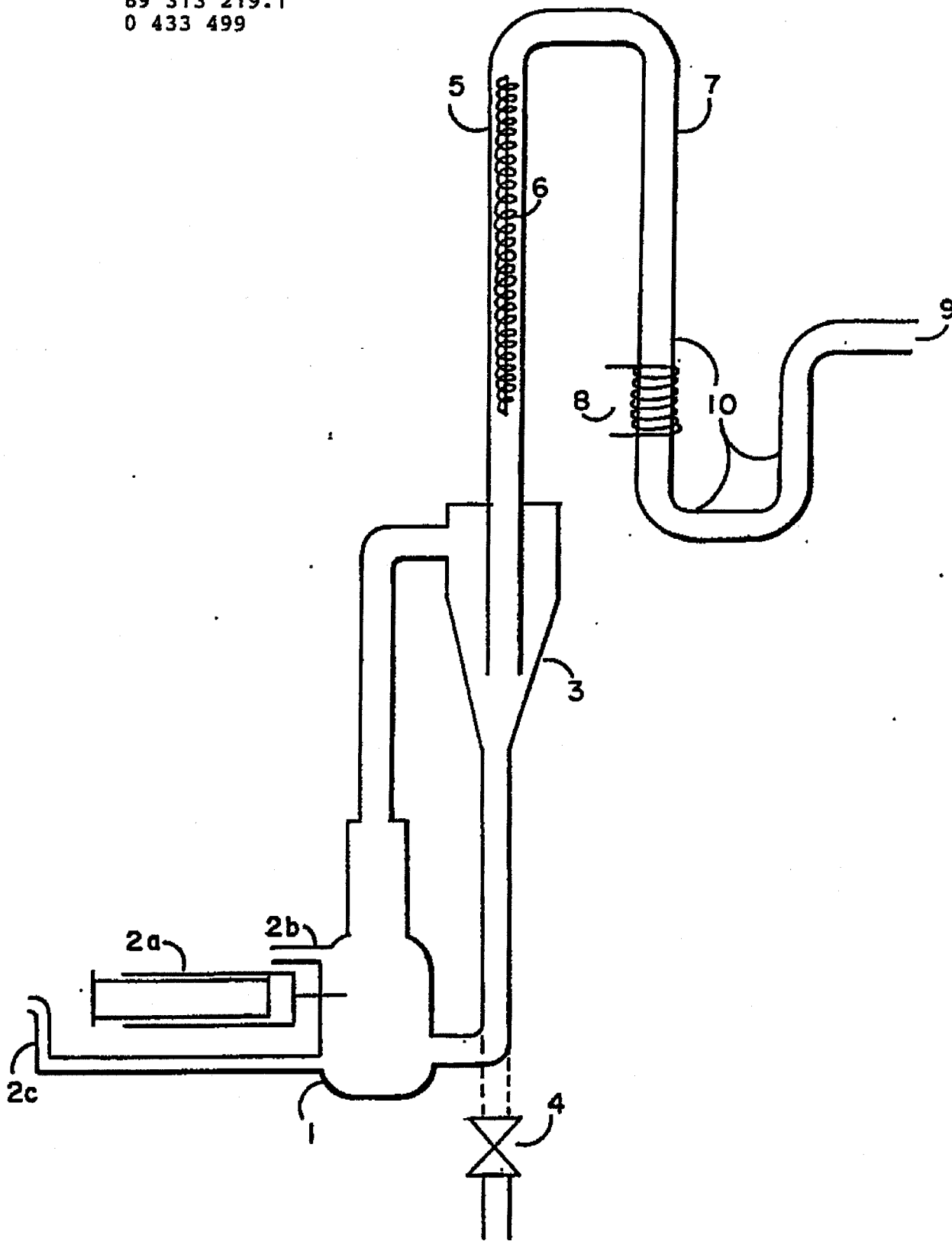


FIG. 1

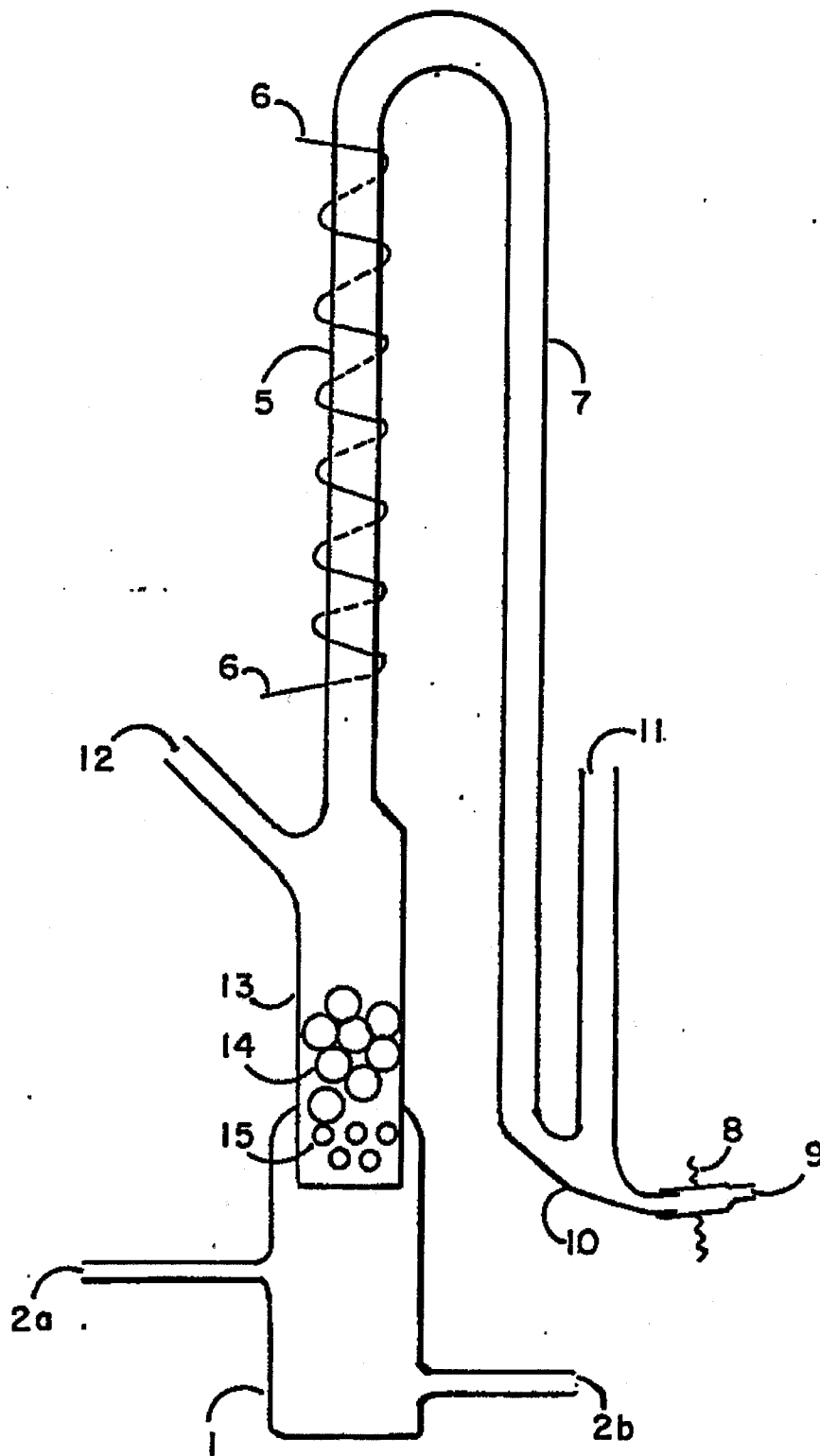


FIG. 2

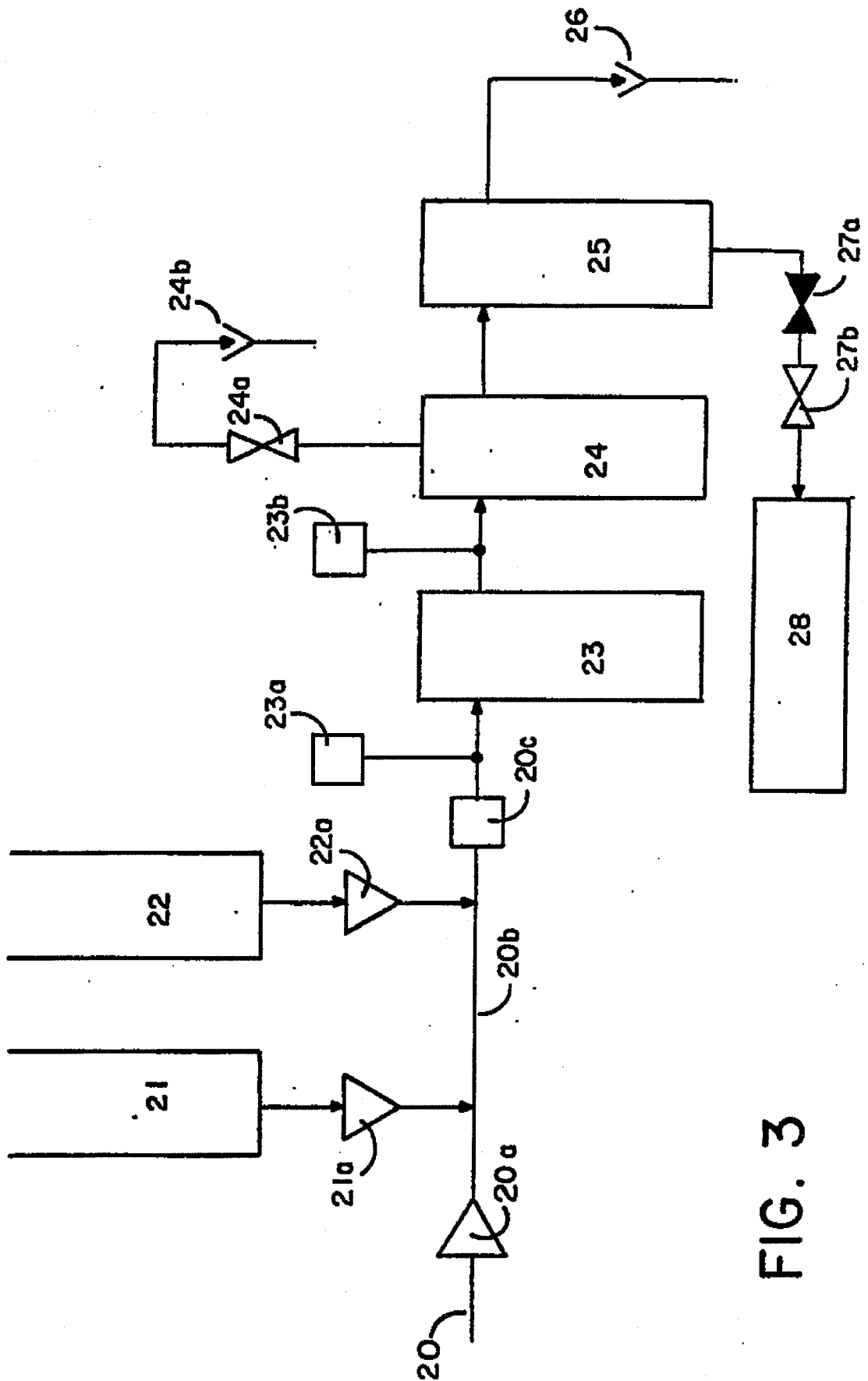


FIG. 3